

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-179892

(43)Date of publication of application : 26.06.2002

---

(51)Int.Cl.

C08L 67/02  
C08J 5/18

---

(21)Application number : 2000-378489

(71)Applicant : MITSUBISHI POLYESTER FILM  
COPP

(22)Date of filing : 13.12.2000

(72)Inventor : CHIISAKO MASASHI  
KISHIMOTO SHINTARO

---

## (54) POLYESTER FILM

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a polyester film suitably usable in applications requiring flexibility or moldability, e.g. applications of vinyl chloride sheet substitutes, molding transfer, molded containers or metal lamination.

**SOLUTION:** This polyester film is characterized in that the film is composed of plural polyesters different in melting point and has 20-95 mol% compositional ratio of a high-melting polyester having respective at least one crystal melting peak appearing in a temperature region of 235-275° C and a temperature region of 180-230° C and exhibiting the crystal melting peak at the highest temperature within the range of 235-275° C and 80-5 mol% compositional ratio of a low-melting polyester exhibiting the maximum crystal melting enthalpy within the range of 180-230° C and  $\geq 1.3$  ratio of crystal amount.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-179892

(P2002-179892A)

(43) 公開日 平成14年6月26日 (2002. 6. 26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	サーチコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 J 5/18	C F D 4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-378489(P2000-378489)

(22) 出願日 平成12年12月13日 (2000. 12. 13)

(71) 出願人 000108856

三菱化学ポリエステルフィルム株式会社  
東京都港区芝四丁目2番3号

(72) 発明者 堅 雅司

滋賀県坂田郡山東町井之口 347番地 三  
菱化学ポリエステルフィルム株式会社中央  
研究所内

(72) 発明者 岸本 伸太郎

滋賀県坂田郡山東町井之口 347番地 三  
菱化学ポリエステルフィルム株式会社中央  
研究所内Fターム(参考) 4F071 AA45 AA48 AA84 BB08 BC01  
4J002 CF06W CF07X

(54) 【発明の名称】 ポリエステルフィルム

(57) 【要約】

【課題】 柔軟性や成形性が要求される用途、例えば塩化ビニルシート代替用途、成形転写用、成形容器用、金属貼り合わせ用等に好適に使用することのできるポリエステルフィルムを提供する。

【解決手段】 融点の異なる複数のポリエステルから構成されるフィルムであって、DSCの測定において235～275℃の温度域と180～230℃の温度域にそれぞれ少なくとも1つの結晶融解ピークが出現し、235～275℃の範囲で最も高温の結晶融解ピークを示す高融点ポリエステルの組成比が20～95モル%、180～230℃の範囲で最大の結晶融解エンタルピーを示す低融点ポリエステルの組成比が80～5モル%であり、かつ結晶量比が1.3以上であることを特徴とするポリエステルフィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 融点の異なる複数のポリエステルから構成されるフィルムであって、DSCの測定において235～275℃の温度域と180～230℃の温度域にそれぞれ少なくとも1つの結晶融解ピークが出現し、235～275℃の範囲で最も高温の結晶融解ピークを示す高融点ポリエステルの組成比が20～95モル%、180～230℃の範囲で最大の結晶融解エンタルピーを示す低融点ポリエステルの組成比が80～5モル%であり、かつ結晶量比が1.3以上であることを特徴とするポリエステルフィルム。

【請求項2】 高融点ポリエステルがエチレンテフレート主体とするポリエステル、低融点ポリエステルがブチレンテフレート主体とするポリエステルであることを特徴とする請求項1記載のポリエステルフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、柔軟性や成形性が要求される用途、例えば塩化ビニルシート代替用途、成形転写用、成形容器用、金属貼り合わせ用等に使用されるポリエステルフィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】二軸配向したポリエステルフィルム、とりわけポリエチレンテフレートフィルムは、その強度、耐熱性、耐薬品性などに優れ、比較的廉価な価格とあいまって包装材料などの工業用途に幅広く用いられてきている。

【0003】ところが、一般に使用される二軸配向ポリエチレンテフレートフィルムは、強度、弾性率、寸法安定性には優れたものの、その反面高すぎる剛性より、柔軟性や一定レベル以上の塑性変形が必要な用途には必ずしも十分な適性を有しておらず、柔軟性・成形性の改良が求められていた。

【0004】そこで、フィルムの延伸比を低減したり、イソフタル酸などの他成分を共重合したり、あるいは金属貼り合わせ用途などでは金属板に貼り合わせた上で、フィルムの融点よりも僅かに低い温度の熱処理を施すことで高次構造を部分融解させる、等々の方で成形性を付与し大変形を可能ならしめる試みが行われてきた。

【0005】しかし、延伸比の低減は、厚みや配向の均一さを損ねるばかりでなく、生産性をも低下させ、工業的大量生産には必ずしも最適ではなかった。

【0006】また、他成分を共重合し結晶性を低減する方法は、成形性が向上する反面熱粘着性も高まってしまうため、製膜工程やフィルムの加工工程において金属治具に対して滑り性が悪化したり、甚だしい場合は融着してしまうなどのトラブルを生じる場合があるとともに、融点降下によって耐熱性も低下するなどの課題があった。

【0007】さらに、フィルムの融点近傍の高温熱処理を施すことで、高次構造を部分融解させる方法は、残存高次構造量を均一とするためには、0.1℃レベルでの温度制御が必要であり、安価な大量生産には不向きであり、しかも金属板などの耐熱性素材を母材とするラミネート用途でしか使用できない制約がある。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記実状に鑑みなされたものであって、その解決課題は、柔軟性や成形性が要求される用途、例えば塩化ビニルシート代替用途、成形転写用、成形容器用、金属貼り合わせ用等に好適に使用することのできるポリエステルフィルムを提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決する手段】本発明者らは、上記課題を解消すべく鋭意検討した結果、特定の構成を採用することにより、生産性を損ねることなく、柔軟性・成形性の高いフィルムが得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明の要旨は、融点の異なる複数のポリエステルから構成されるフィルムであって、DSCの測定において235～275℃の温度域と180～230℃の温度域にそれぞれ少なくとも1つの結晶融解ピークが出現し、235～275℃の範囲で最も高温の結晶融解ピークを示す高融点ポリエステルの組成比が20～95モル%、180～230℃の範囲で最大の結晶融解エンタルピーを示す低融点ポリエステルの組成比が80～5モル%であり、かつ結晶量比が1.3以上であることを特徴とするポリエステルフィルムに存する。

## 【0011】

【発明の実施の形態】以下、発明を詳細に説明する。

【0012】本発明にいうポリエステルとは、ジカルボン酸成分とグリコール成分とが重縮合されたポリマーであって、ジカルボン酸の例としては、テフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、あるいはアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,4-シクロヘキシルジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸が挙げられ、グリコールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコール、トリエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。

【0013】本発明でいうエチレンテフレート、ブチレンテフレートとは、それぞれテフタル酸とエチレングリコール、テフタル酸と1,4-ブタンジオールとを縮合して得られる繰り返しエステル単位をいう。そして、全ポリエステル単位の80モル%以上がエ

チレンテレフタレートであるポリエステルをエチレンテレフタレートを主体とするポリエステルをいい、全ポリエステル単位の80モル%以上がブチレンテレフタレートであるポリエステルをブチレンテレフタレートを主体とするポリエステルという。

【0014】本発明のフィルムは、融点が235～275℃のポリエステル（以後、高融点ポリエステルという）と融点が180～230℃のポリエステル（以後、低融点ポリエステルという）とが混合された組成構成を有する。そして、延伸が施された後に、高融点ポリエステルの融点未満ではあるが低融点ポリエステルの融点よりは高い温度で熟処理することで、高融点ポリエステルの分子配向や結晶構造は維持したまま低融点ポリエステル相の分子配向・結晶配向を低減し、柔軟性や成形性を実現している。

【0015】このため、本発明のフィルムは、高融点ポリエステルの組成比が20モル%以上、好ましくは40モル%以上、さらに好ましくは65%以上である。高融点ポリエステルの組成比が20モル%に満たないと、成形性には優れるものの、強度が不十分となるため好ましくない。または低融点ポリエステルの組成比が5モル%以上、好ましくは15%以上、さらに好ましくは25%以上である。低融点ポリエステルの組成比が5モル%に満たないと成形性が不十分となるため好ましくない。他方のポリエステル組成比に下限が存在するため、高融点ポリエステル、低融点ポリエステルにはそれぞれ上限が存在し、前者上限は95モル%、後者上限は80モル%である。

【0016】また、高融点ポリエステルが実用強度を実現し、低融点ポリエステルが成形性を実現するためには各々個別の結晶構造を形成し、かつ個別に融解することが必要である。このため、フィルム面に平行結晶格子面のX線回折の測定において個別に回折ピークが検出されなければならないし、DSCの測定においては、個別に結晶融解吸熱ピークが検出されなければならない。

【0017】本発明のフィルムは、結晶量比が1、3以上、好ましくは1.5倍以上、さらに好ましくは2.0倍以上である。結晶量比とは、フィルム面に平行結晶格子面のX線回折のうち高融点ポリエステルに由来するピークのうち最大の回折強度を低融点ポリエステルに由来するピークのうち最大の回折強度で除した値をいう。結晶量比が1.3に満たない場合、低融点ポリエステルの配向や結晶が大部分残存しているため、成形性が不足する。

【0018】本発明のフィルムに使用される、高融点ポリエステルと低融点ポリエステルの組み合わせとして特性上および工業的な大量生産適性の点から好適なのは、エチレンテレフタレートを主体とするポリエステルとブチレンテレフタレートを主体とするポリエステルの

組み合わせである。これは、ガラス転移が融合する程度には相溶性を有している一方、個別に結晶構造が形成され個別に結晶融解を生じる点で特性的に優れていることと、工業的に大量生産されているポリエステルであるため比較的廉価であることなどによる。特に、コストの点からはそれぞれホモポリマーの組み合わせとなる、ポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレートの組み合わせが適しており、成形特性の点からはそれぞれ他成分が少量共重合された、共重合ポリエチレンテレフタレートと共重合ポリブチレンテレフタレートの組み合わせが適当である。後者の共重合成分としては、イソフタル酸、1,4-シクロヘキサジメタノール、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ポリテトラメチレングリコール、などが適している。

【0019】本発明のフィルムにおいて、高融点ポリエステルと低融点ポリエステルは個別に結晶融解を生じることが求められているが、過剰な剪断や溶融時間を与えることで、高融点ポリエステルと低融点ポリエステルの微分散させてしまい、高次構造の部分融解が生じにくくなり、系全体が一斉に融解するようになってしまう場合があるので注意が必要である。

【0020】本発明のフィルムは、必要に応じて印刷インキ易接着、金属板易接着、金属蒸着易接着、帯電防止、滑り性付与、傷つき防止などの観点から、一般的な2軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムに準じて適宜フィラー等を含有させたり、あるいは各種コーティングを施してもよい。

【0021】本発明のポリエステルフィルムはその特性を満足する限りにおいて製造方法は問わないが、参考のためその一例を示す。まず、ポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレートを室温にて十分に攪拌・混合したものを窒素気流下で150℃6時間保持し乾燥を施す。乾燥した混合ポリエステルのスクリーン押出機にて280℃で押出成形する。押出したメルトシートは冷却ドラム上で直ちに30℃未満にまで急冷し、実質的に非晶質とする。得られた非晶質シートをガラス転移温度以上の温度で長手方向に3.4倍、横方向に4.0倍の延伸を施し、引き続き幅固定のまま230℃で3秒間の熱固定を施す。

#### 【実施例2】

【実施例2】（1）ポリエステル組成  
試料フィルムをトリフルオロ酢酸直水素溶媒に溶解させ、<sup>1</sup>H-NMRを測定し、積分曲線より各々のポリエステルのモル比を求めた。

#### 【0023】（2）DSC

試料フィルム10mgを封入したアルミパンを一旦300℃に加熱したものを液体窒素まで急冷し非晶質試料を作製した。該非晶質試料についてディー・エイ・インストルメント社製DSC2920にて昇温速度20℃/分の条件下で0～300℃の範囲の測定を行い、ガラス転移温

度、結晶融解温度を求めた。

#### 【0024】(3) 結晶量比

試料フィルムのX線回折を、理学電機(株)製X線回折装置RINT2000にて測定した。すなわち、粉末試料測定用アルミフォルダに試料フィルムを貼り付け、フィルム面に平行に配列している結晶格子面の回折を2 $\theta$ / $\theta$ 走査で測定を行った。X線はCuのK $\alpha$ 線を使用し、出力は40kV、30mAとした。得られた回折プロファイルの中で、NMRおよびDSC測定の結果より判明している高融点ポリエステルの回折のうち最大ピークの回折強度を低融点ポリエステルの回折のうち最大ピークの回折強度で除した値を結晶量比とした。

#### 【0025】(4) 成形性、実用強度

(株)島津製作所オートグラフAG-1にて、23℃の雰囲気下で、試料幅15mm、チャック間50mm、引張速度200mm/分の条件で引張試験を行い、応力-歪曲線を得る。5%から破断に至るまでの領域における応力-歪曲線(S-S曲線)を一次関数で回帰し、その傾きすなわち一次項の係数を成形性指標とし、1.0MPa/%以下のものを成形性良好とした。また、破断時の応力を実用強度指標とし、50MPa以上のものを実用強度十分とした。

【0026】実施例および比較例で使用了ポリエステルは以下の方法により製造した。

#### 【0027】【ポリエステルの重合】

ポリエステル(a)

テレフタル酸ジメチル100部、エチレングリコール60部および酢酸カルシウム水塩0.1部を反応器にとりエステル交換を行った。すなわち、反応開始温度を170℃とし、メタノールの留出と共に徐々に反応温度を上昇させ、4時間後に230℃まで昇温し、実質的にエステル交換反応を終了させた。次いで平均粒径1.5 $\mu$ mの無定形シリカを含有するエチレングリコールスラリーとリン酸0.04部を添加した後、三酸化アンチモン0.04部を添加し、重合反応を行った。すなわち、温度を徐々に高めるとともに圧力を徐々に減じ、2時間後に温度を280℃、圧力を0.3mmHgとし、さらに反応を継続し固有粘度が0.70dl/gとなった時点で反応を停止し、シリカ0.1部を含有するポリエステル(a)を得た。

#### 【0028】ポリエステル(b)

テレフタル酸ジメチル100部に加えて、テレフタル酸ジメチル92部、イソフタル酸ジメチル8部とした他はポリエステルaと同様にしてポリエステル(b)を得た。固有粘度は0.70dl/gであった。

#### 【0029】ポリエステル(c)

三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製ノバドゥール5010をポリエステル(c)とした。

#### 【0030】実施例1

ポリエステル(a)50部とポリエステル(c)50部とを室温で十分に攪拌・混合したものをベント式2軸押出機にて280℃で溶融し、Tダイより押し出し後直ちに30℃未満の温度に急冷することで実質的に非晶質のフィルムを得た。得られた非晶質フィルムをロール延伸機にて68℃で縦方向に3.4倍、テンター延伸機にて80℃で横方向に4.0倍延伸し、引き続きテンター延伸機内で240℃-1秒間の熱固定を施し、さらに160℃で5%の幅弛緩を施し、厚み25 $\mu$ mのポリエステルフィルムを得た。

#### 【0031】実施例2

ポリエステル(a)に加えて、ポリエステル(b)を使用したほかは実施例1と同様にして厚み25 $\mu$ mのポリエステルフィルムを得た。

#### 【0032】比較例1

ポリエステル(a)100部を実施例1と同様に押し出し後、80℃で3.4倍の縦延伸と100℃で4.0倍の横延伸を施したのち、240℃で熱固定を行い、厚み25 $\mu$ mのポリエステルフィルムを得た。

#### 【0033】比較例2

ポリエステル(b)を50部に加えて18部、ポリエステル(c)を50部に加えて82部としたほかは実施例2と同様にして厚み25 $\mu$ mのポリエステルフィルムを得た。

#### 【0034】比較例3

熱固定温度を240℃に加えて200℃としたほかは実施例1と同様にして厚み25 $\mu$ mのポリエステルフィルムを得た。

【0035】以上、得られた結果をまとめて下記表1に示す。

#### 【0036】

【表1】

	ET 比 (%)	BT 比 (%)	結晶比	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)		S-S 曲線 傾き (MPa/g)	引張 強さ (MPa)
実施例 1	53.4	46.6	2.0	61.0	218	250	0.4	70
実施例 2	49.1	46.6	1.7	59.0	218	234	0.3	60
比較例 1	100.0	0.0	—	70.0	26%		3.2	250
比較例 2	18.6	79.9	1.6	42.0	220	249	0.3	20
比較例 3	53.4	46.6	1.0	61.0	218	250	1.0	300

【0037】上記表1中、ETとあるのは、エチレンテレフタレート、BTとあるのは、ブチレンテレフタレートを意味する。

【0038】

【発明の効果】本発明のポリエステルフィルムは、柔軟性および成形性に優れ、例えば成形転写等の成形用途に好適であり、その工業的価値は著しく大きい。